

GLASS POWDER FOR GLASS IONOMER CEMENT**Publication number:** JP2275731**Publication date:** 1990-11-09**Inventor:** MASUHARA HIDEKAZU; KOMIYA SHIGEO; INOUE MOTOYUKI; SHIBATA AKIHIKO**Applicant:** NORITAKE CO LTD; JAPAN INST ADVANCED DENTISTRY**Classification:****- international:** **C03C8/12; C03C8/00;** (IPC1-7): C03C8/12**- european:****Application number:** JP19890097224 19890417**Priority number(s):** JP19890097224 19890417**Report a data error here****Abstract of JP2275731**

PURPOSE: To obtain the subject glass powder providing hardened material of cement having excellent collapse resistance, grinding resistance, etc., blending glass powder consisting essentially of SiO₂, Al₂O₃, CaO, BaO, P₂O₅ and Fe₂ in a specific ratio further with specific amounts of ZrO₂ and ZnO.

CONSTITUTION: This glass powder for glass ionomer cement comprises 20 to 35wt.% SiO₂, 20 to 30wt.% Al₂O₃, 14 to 30wt.% CaO+BaO, 8 to 18wt.% P₂O₅ and 10 to 20wt.% F₂ calculated as oxide or F₂ as main components. The glass powder is further blended with 0.01 to 4wt.% ZrO₂ and 0.1 to 15wt.% ZnO calculated as oxide. The glass powder is readily produced by mixing various kinds of raw materials for producing glass so as to give a desired composition, heating, melting, quenching and grinding in a ball mill, etc. The glass powder is suitably used especially as a raw material for dental cement.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平2-275731

⑤ Int.Cl.⁹

C 03 C 8/12

識別記号

庁内整理番号

6570-4G

⑬ 公開 平成2年(1990)11月9日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 グラスアイオノマーセメント用ガラス粉

⑰ 特 願 平1-97224

⑱ 出 願 平1(1989)4月17日

⑲ 発 明 者 増 原 英 一 東京都文京区本駒込2丁目5番10号
 ⑲ 発 明 者 小 宮 重 夫 埼玉県浦和市南浦和3丁目7番10号
 ⑲ 発 明 者 井 上 元 之 福岡県宗像市三郎丸608-9
 ⑲ 発 明 者 柴 田 明 彦 愛知県名古屋市名東区藤が丘51
 ⑲ 出 願 人 株式会社ノリタケカン 愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番36号
 パニーリミテド
 ⑲ 出 願 人 株式会社総合歯科医療 東京都千代田区神田駿河台2丁目1番47号
 研究所
 ⑲ 代 理 人 弁理士 重 野 剛

明 細 書

1. 発明の名称

ガラスアイオノマーセメント用ガラス粉

2. 特許請求の範囲

(1) 酸化物又はF₂への換算値でSiO₂ : 20~35重量%Al₂O₃ : 20~30重量%

CaO+BaO : 14~30重量%

P₂O₅ : 8~18重量%F₂ : 10~20重量%

を主成分とするガラス粉であって、更に、酸化物
換算値で

ZrO₂ : 0.01~4重量%

ZnO : 0.1~15重量%

を含むことを特徴とするガラスアイオノマーセ
メント用ガラス粉。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はガラスアイオノマーセメント用ガラス
粉に係り、特に歯科の分野で主に利用されるグラ

スアイオノマーセメント用のガラス粉であって、
耐崩壊性、破砕抗力、硬化時間等が著しく改善さ
れたガラスアイオノマーセメントを提供すること
ができるガラスアイオノマーセメント用ガラス粉
に関する。

〔従来の技術〕

歯科用材料として、歯科用セメントは、その種
類も多い上に日常の臨床で最も頻用されている材
料の一つである。従来、歯科用セメントとして
は、リン酸亜鉛セメント、ケイ酸セメント等が使
用されているが、最近になって、ガラスアイオノ
マーセメントと称される新型セメントが発明され
(特公昭50-23050)、広く普及しつつあ
る。

このガラスアイオノマーセメントは、ポリアク
リル酸を主成分とする水溶性ポリカルボン酸と
フッ素(F₂)を含むアルミノシリケートガラス
粉とを使用の直前に水の存在下で混合し、患部へ
の充填やクラウン・インレーの合着などに用いる
ものであって、従来の歯科用セメントと比較し

て、歯質への接着性が強く、また、歯髄為害性も少なく、更にはセメント硬化体が半透明であるため審美性にも優れるなど多くの特長を有している。

しかしながら、上記アルミノシリケートガラス粉とポリアクリル酸とを単に混ぜ合わせただけでは、目的とする諸性状値を得ることは困難である。このため、従来、練和性改善のために多塩基性カルボン酸を添加する方法（特公昭56-37965）や、セメントの硬化時間調整用にガラス粉を酸等で表面処理する方法（特公昭59-5536）などの多くの改良法が開示されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

このように、歯科用グラスアイオノマーセメントについては、従来より多くの改良がなされてきたが、未だ解決すべき多くの欠点が残されており、理想的なセメントとは言い難い。特に、従来のグラスアイオノマーセメントでは、JIS T 6602 に準拠して測定されるセメント硬化

は、硬化時間の調整についても必ずしも十分なものは言えなかった。

更に、X線造影性も、術後の追跡のためには重要な要件である。

本発明は上記従来の問題点を解決し、耐崩壊性に優れ、破砕抗力が大きく、また硬化時間、X線造影性等も良好な高特性グラスアイオノマーセメントを提供することができるグラスアイオノマーセメント用ガラス粉を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明のグラスアイオノマーセメント用ガラス粉は、酸化物又は F_2 への換算値

SiO_2	: 20 ~ 35 重量%
Al_2O_3	: 20 ~ 30 重量%
$CaO + BaO$: 14 ~ 30 重量%
P_2O_5	: 8 ~ 18 重量%
F_2	: 10 ~ 20 重量%

を主成分とするガラス粉であって、更に、酸化物換算値で

体の蒸留水中での崩壊率（溶解度）は0.3 ~ 0.8%にも達し、ポリカルボキシレートセメントやリン酸亜鉛セメントの崩壊率が0.04 ~ 0.09%であるのに対し、著しく高い崩壊率である。実際、口腔内（水中）で直接的に使用される歯科用材料については、強度等の物理的特性以外に、化学的安定性も強く要求されるところから、崩壊物による人体への為害性だけではなく、術後の患部での安定性にも大きな影響を及ぼす崩壊率はできるだけ小さいものであることが望まれている。

同様の理由から、破砕抗力はできるだけ大きいことが望ましいが、従来のグラスアイオノマーセメントでは、破砕抗力も十分に満足し得る値であるとは言えなかった。

また、歯科用グラスアイオノマーセメントは需要者即ち歯科医に半製品の形で供給され、術中に練和等の処理操作がなされるものであるため、硬化時間についても適切にコントロールされる必要があるが、従来のグラスアイオノマーセメントで

ZrO_2 : 0.01 ~ 4 重量%

ZnO : 0.1 ~ 15 重量%

を含むことを特徴とする。

即ち、本発明者らは従来のグラスアイオノマーセメントの問題点を解決するべく鋭意検討を重ねた結果、グラスアイオノマーセメント用ガラス粉として、特定のガラス組成に少量のジルコニウム（ Zr ）及び亜鉛（ Zn ）イオンを含むものが、極めて有効であることを見出し、本発明を完成させた。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明のガラス粉は Si 、 Al 、 Ca 、 Ba 、 P の各陽イオンと O 、 F の陰イオンとを主成分とし、更に Zr と Zn の陽イオンを含む組成よりなるが、一般にガラス中の F イオンを特定の陽イオンに帰属させることは困難であり、このためガラス組成は出発原料組成によらず、上述の如く、酸化物又は F_2 に換算されて、全体を100重量%として表される。

本発明のグラスアイオノマーセメント用ガラ

ス粉において、 SiO_2 はガラス粉中に 20 ~ 35 重量% 含まれる。 SiO_2 はガラスの網目形成に必須の成分であるが、その含有率が 20 重量% 未満では熔融物はガラス状よりも結晶状となり易くなる。そしてこのような熔融物が結晶状となるガラス粉を利用したセメント硬化体は、水中等での溶解度が高くなるため崩壊率は急激に高くなる。一方、 SiO_2 が 35 重量% を超えると、ガラス製造に高温を要し製造上著しく不利となる。従って、 SiO_2 は 20 ~ 35 重量% とする。

Al_2O_3 はセメントの最終硬化に必要な成分であるが、その含有率が 30 重量% を超えるとガラス化への熔融温度が高くなり好ましくない。また、逆に 20 重量% 未満ではセメントの最終硬化に長時間を要し、その上、得られるセメント硬化体の崩壊率も極端に高くなる。従って、 Al_2O_3 は 20 ~ 30 重量% とする。

アルカリ土類金属である CaO 及び BaO はセメントの一次硬化（初期硬化）に作用するもので

とする。

F_2 、即ちフッ素は、ガラス製造時の熔融温度を下げる作用を有し、また、セメント硬化体が口腔内で微量溶け出した際において、溶出したフッ素イオンが齲蝕の抑制剤として作用することから、ガラス中のフッ素の存在は好ましいものである。しかしながら、 F_2 含有量が 10 重量% 未満ではこれらの効果が低く、また、20 重量% を超えるとガラスの物性値が低下したり、ガラス形成が困難になる。従って、 F_2 は 10 ~ 20 重量% とする。

ZrO_2 は崩壊率の改善に作用するが、 ZrO_2 含有率が 0.01 重量% 未満では崩壊率改善に何らの寄与ができず、また、4 重量% を超えると ZrO_2 の溶解に高温を要し、セメントの硬化が極端に遅くなり易い。従って、 ZrO_2 は 0.01 ~ 4 重量% とする。

ZnO は CaO 及び BaO と同様ガラス修飾成分として分類され、ガラス製造時の溶解温度を低下させ、またセメントの初期硬化調整、崩壊率改

善、その合計量が 14 重量% 未満では硬化が著しく遅く、実用上セメントとしての役割が果たせず、逆に 30 重量% を超えると硬化が極端に速くなったり、水等への溶解度も大きくなるなどの不具合が生じる。従って、 CaO 及び BaO の合計量 ($\text{CaO} + \text{BaO}$) は 14 ~ 30 重量% とする。

なお、 BaO は単独でも 5 重量% 以上、好ましくは 8 重量% 以上含まれることが望ましい。即ち、 BaO 量が多いほどエナメル質に対する接着力が増大し、逆に少ないと X 線造影性も低下し、術後の追跡が困難になるなどの不具合が生じる。

P_2O_5 、即ちリン酸はガラスの網目形成成分ではあるが、その適量の添加はガラス製造時の熔融温度を低下させ、更に生体への親和性も増大させるという効果を奏する。 P_2O_5 が 8 重量% 未満では上記効果が十分に得られず、逆に 18 重量% を超えると得られるセメント硬化体の崩壊率が高くなる。従って、 P_2O_5 は 8 ~ 18 重量%

善に有効である。 ZnO 含有率が 0.1 重量% 未満ではこれらの効果が低く、また、15 重量% を超えるとガラスが失透し易くなる。従って、 ZnO は 0.1 ~ 15 重量%、好ましくは 1 ~ 10 重量% とする。なお、 ZnO はそれ自身 X 線を吸収するので、 ZnO の含有により X 線造影性を向上させる作用も奏される。

上記組成を有する本発明のガラスアイオノマーセメント用ガラス粉は、各種のガラス粉製造用原料を、所望組成となるように配合して十分に混合後、得られた混合物を 1200 ~ 1350℃ で 0.5 ~ 3 時間程度加熱熔融した後急冷して得られるガラスをボールミル等で粉砕することにより容易に製造される。

なお、本発明のガラスアイオノマーセメント用ガラス粉の製造用原料としては、例えば、 SiO_2 源としては珪砂 (SiO_2)、カオリン ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 等が挙げられ、 Al_2O_3 源としてはアルミナ (Al_2O_3)、水酸化アルミニウム

($\text{Al}(\text{OH})_3$)、リン酸アルミニウム(AlPO_4)、フッ化アルミニウム(AlF_3)等が挙げられる。その他、フッ化バリウム(BaF_2)、フルオライト(CaF_2)、リン酸カルシウム($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、ジルコン(ZrSiO_4)、フッ化ジルコニウム(ZrF_4)、リン酸ジルコニウム(ZrP_2O_7)等を用いることができる。

また、本発明のガラスアイオノマーセメント用ガラス粉の粒径は、その使用上の適正から平均粒径で1~6 μm であることが好ましい。

このような本発明のガラスアイオノマーセメント用ガラス粉は、その100重量部に対して、25~40重量部のポリアクリル酸系硬化液を練和することにより、通常硬化時間3~8分という適切な硬化性能を有し、またX線造影性にも優れ、しかもJIS T 6602による崩壊率が0.03~0.15%で破砕抗力が1900~

本発明で規定する特定量の ZrO_2 及び ZnO を含むガラス粉の崩壊率改善の理由の詳細は明らかではないが、ガラスアイオノマーセメントの崩壊率に寄与する要因の一つとしてガラス組成中の Na 、 K 等のアルカリ金属及び Ca 、 Mg 等のアルカリ土類金属量が挙げられ、これらが多いほどセメント硬化体の溶解度、即ち崩壊率が高くなるとされている。これに対し、本発明の組成では上記アルカリ金属は実質的に含むことなく、逆に CaO 等に比べて水に対する溶解度の格段に小さな ZrO_2 と ZnO を含有している。本発明のガラスアイオノマーセメント用ガラス粉では、ガラス表面に露出した Zr イオン、 Zn イオンはポリアクリル酸水溶液等のポリアクリル酸系硬化液中の水と直ちに反応して難溶性の $\text{Zr}(\text{OH})_4$ や $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を表面に析出し、それ以上のガラス溶解を停止させ、この作用により崩壊率を低下させているものと推測される。

[実施例]

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより

2150 kg/cm^2 といった著しく耐崩壊性に優れ、破砕抗力の大きいセメント硬化体が提供される。

なお、本発明のガラスアイオノマーセメント用ガラス粉に好適なポリアクリル酸系硬化液としては、例えば下記組成を有するものが挙げられる。

ポリアクリル酸：20~65重量%

(例えばアクリル酸・イタコン酸重合体)

酒石酸：1.0~7.0重量%

水：残部

[作用]

以上詳述した如く、本発明に係るガラス粉は SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 BaO 、 P_2O_5 、 F_2 を主成分としてこれに所定量の ZrO_2 、 ZnO を含有するものであり、これらの割合は、セメント硬化体の硬化時間、崩壊率、破砕抗力、X線造影性等の物理的、化学的性状に影響を及ぼし、本発明の特定の範囲内とすることによりこれらの特性が著しく改善される。

具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

第1表に示す成分を秤量して十分に混合し、得られた混合物をシリマナイト製のルツボに入れ、1250℃で1時間加熱して熔融した。次いで、熔融物を急冷して透明なガラスを得た。このもののX線回折図には何らのピークも認められなかった。得られたガラス塊をアルミナ製ボールミルで50時間以上粉碎した後、200メッシュのフルイを通過させ、残留する粗粒分を除去した。得られたガラス粉の平均粒径は3 μm であった。また、ガラス粉の組成は第3表に示す通りである。

このガラス粉1.8gと第2表に示す組成のポリアクリル酸系硬化液1.0gとを練和し、JIS規格T 6602(歯科用リン酸亜鉛セメント)に準じてセメント硬化体の諸性状を調べた。また、X線造影性をX線写真にて判定した。結果

を第3表に示す。

実施例2

第1表に示す配合にて実施例1と同様にして混合、熔融、粉碎処理を行なった。なお、得られたガラス塊は若干乳白色化が認められた。また、ガラス粉の平均粒径は3.5 μ mであった。

このガラス粉を用いて実施例1と同様にしてセメント硬化体を調製し、その諸性状を調べた。結果をガラス粉組成と共に第3表に示す。

実施例3、4、比較例1～3

第1表に示す配合及び第3表に示す熔融条件としたこと以外は、実施例1と同様にして混合、熔融、粉碎処理を行なった。なお、得られたガラス塊の外観及びガラス粉の平均粒径は第3表に示す通りであった。

このガラス粉を用いて実施例1と同様にしてセメント硬化体を調製し、その諸性状を調べた。結果をガラス粉組成と共に第3表に示す。

第3表より、本発明のガラスアイオノマーセメント用ガラス粉を用いたセメント硬化体は、硬化

時間が適当で、崩壊率が著しく小さく、一方、破砕抗力は著しく大きく、その上練和性、X線造影性にも優れ、歯科用セメント硬化体として非常に優れた特性を備えるものであることが明らかである。

第1表 (ガラス粉配合：重量%)

成分	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
SiO ₂	24.8	24.8	26.6	22.8	26.0	24.8	21.0
Al ₂ O ₃	4.9	4.9	6.9	4.9	4.7	4.9	4.7
CaF ₂	19.1	14.4	20.9	20.1	21.9	5.6	20.1
BaF ₂	12.0	8.7	12.6	12.0	13.2	10.0	12.0
AlF ₃	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4
AlPO ₄	21.8	21.8	16.5	21.8	21.8	21.8	21.8
ZrO ₂	1.0	1.0	2.5	3.0	0.0	0.5	5.0
ZnO	4.0	12.0	1.6	3.0	0.0	20.0	3.0

第2表
ポリアクリル酸系硬化液組成(重量%)

成分	割合
ポリアクリル酸 (アクリル酸- イタコン酸コポリマー)	50
酒石酸	5
水	残部

第 3 表

例		実 施 例				比 較 例		
		1	2	3	4	1	2	3
ガラス粉組成 (重量%)	SiO ₂	24.8	24.8	26.6	22.8	26.0	24.8	21.0
	Al ₂ O ₃	21.8	21.8	21.6	21.8	21.6	21.8	21.6
	CaO+BaO (BaO)	24.2 (10.5)	17.9 (7.6)	26.0 (11.0)	24.9 (10.5)	27.2 (11.5)	12.7 (8.7)	24.9 (10.5)
	P ₂ O ₅	12.7	12.7	9.6	12.7	12.7	12.7	12.7
	F ₂	17.1	14.1	21.6	21.8	18.8	13.2	21.6
	ZrO ₂	1.0	1.0	2.5	3.0	0.0	0.5	5.0
	ZnO	4.0	12.0	1.6	3.0	0.0	2.0	3.0
熔 融 条 件	温度(℃)	1250	1250	1270	1300	1250	1300	1300
	時間(hr)	1	1	1	1	1	1	1
ガラス塊外観		透 明	若干乳白色	透 明	透 明	透 明	白色不透明	乳白色
ガラス粒平均粒径 (μm)		3	3.5	4.0	3.4	3.5	4.0	3.5
セメント硬化体性状	硬化時間 (分:秒)	4:30	4:00	5:30	4:30	7:00	8:30	9:30
	崩壊率(%)	0.04	0.03	0.07	0.12	0.30	0.35	0.45
	破 碎 抗 力 (kg/cm ²)	2150	1900	1900	2010	1400	1500	1350
	練 和 性	良	良	良	良	良	良	良
	X線造影性	良	良	良	良	良	良	良

[発明の効果]

以上詳述した通り、本発明のガラスアイオノマーセメント用ガラス粉によれば、崩壊率が著しく小さく耐崩壊性に優れ、また破砕抗力が著しく高いことから、口腔内において長期間安定かつ安全に使用することができるガラスアイオノマーセメント硬化体が提供される。しかも、その練和性も著しく良好で、硬化時間も適正な範囲であることから、術中の作業性にも優れる上に、得られるセメント硬化体はX線造影性も良好なものであることから術後における診断も容易に行なうことが可能とされる。

代理人 弁理士 重 野 剛